

CURABLE ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITION

Patent Number: JP8311157
Publication date: 1996-11-26
Inventor(s): KATAYAMA TOSHIHIRO; OKAMOTO TOMOKI; SHIMAMOTO TOSHIJI
Applicant(s): TOKUYAMA CORP
Requested Patent: ☐ JP8311157
Application: JP19960039485 19960227
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G59/20 ; C08K3/08 ; C08L63/00 ; C08L63/00 ; H01B1/20 ; H05K1/09 ; H05K1/11
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject composition, comprising an epoxy resin containing a specific monoglycidyl compound and a cross-linking component, a curing agent and copper powder, in respective specified proportions, excellent in prevention of cracking in curing, having a high level of electroconductivity for a long period and useful as a thick electroconductive cured product.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) an epoxy resin containing (i) an 18-30 monoglycidyl compound having one epoxy group, ≥ 1 hydrocarbon groups and $\geq 16-20$ C aliphatic hydrocarbon groups in the molecule and (ii) a crosslinking component having ≥ 2 epoxy groups and ≥ 1 aromatic hydrocarbon groups in an amount of 5-60 pts.wt. based on 100 pts.wt. component (ii), (B) a curing agent having a group reactive with the epoxy group in the component (A) and (C) a copper powder. The component (B) is blended in an amount of 0.3-1.3 equiv. based on 1 equiv. epoxy group in the component (A) and the component (C) is blended in an amount of 180-750 pts.wt. based on 100 pts.wt. total amount of the components (A) and (B).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-311157

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/20	NH Q		C 0 8 G 59/20	NH Q
C 0 8 K 3/08			C 0 8 K 3/08	
C 0 8 L 63/00	NKU		C 0 8 L 63/00	NKU
	NLA			NLA
H 0 1 B 1/20			H 0 1 B 1/20	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-39485

(22) 出願日 平成8年(1996)2月27日

(31) 優先権主張番号 特願平7-56303

(32) 優先日 平7(1995)3月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 片山 俊宏

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 岡本 朋己

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 島本 敏次

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54) 【発明の名称】 硬化性導電組成物

(57) 【要約】

【課題】 回路形成用基板の導通スルーホールを形成する場合等のように、厚みのある導電性硬化体を形成する場合においても、硬化時にクラックの発生がなく、しかも、得られる硬化体が長期にわたって安定な導電性を発揮する硬化性導電組成物を提供する。

【解決手段】 (1) (a) 分子内に1個のエポキシ基、1個以上の芳香族炭化水素基、および炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基とを有する炭素数が18～30のモノグリシジル化合物、例えば、カルダノールグリシジルエーテル、(b) 分子内に2個以上のエポキシ基と1個以上の芳香族炭化水素基とを有する架橋成分、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、

(2) 硬化剤および

(3) 銅粉よりなる硬化性導電組成物。

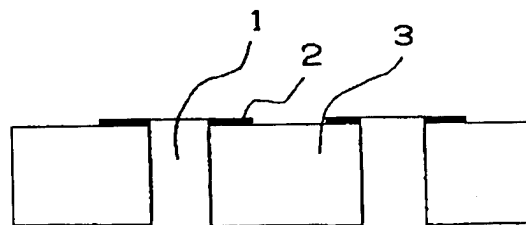


図2 充填評価用基板断面図

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) (a) 分子内に 1 個のエポキシ基、1 個以上の芳香族炭化水素基、および、炭素数が 6～20 の脂肪族炭化水素基とを有する炭素数が 18～30 のモノグリシジル化合物、および、(b) 分子内に 2 個以上のエポキシ基と 1 個以上の芳香族炭化水素基とを有する架橋成分とを含み、モノグリシジル化合物の配合量が架橋成分 100 重量部に対して 5～60 重量部であるエポキシ樹脂

(2) 上記エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する反応性基を有する硬化剤および

(3) 銅粉を含み、上記硬化剤は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する反応性基の当量で表示して、エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して 0.3～1.3 当量となるように配合され、銅粉は、上記エポキシ樹脂と硬化剤の合計量 100 重量部に対して 180～750 重量部の範囲で配合されてなる硬化性導電組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な硬化性導電組成物に関する。詳しくは、回路形成用基板のスルーホール用貫通孔に充填硬化して導通スルーホールを形成する場合等のように、厚みのある導電性硬化体を得る場合においても、硬化時にクラックの発生がなく、しかも、得られる硬化体が長期にわたって安定な導電性を発揮する硬化性導電組成物である。

【0002】

【従来の技術】 硬化性導電組成物は、エレクトロニクス分野において、IC 回路用、導電性接着剤、電磁波シールド等多くの用途に使用されている。特に最近では、硬化性導電組成物をスルーホール形成用貫通孔に充填・硬化させて、導通スルーホールの形成を行う、安価で信頼性の高い導通スルーホールの形成技術が提唱されている。

【0003】 上記の導通スルーホール用の硬化性導電組成物の用途においては、硬化性導電組成物の硬化時或いは硬化後の冷却時における基材の膨張・収縮や、硬化体の硬化収縮に起因する内部応力により、硬化体へのクラックの発生が問題となる。即ち、硬化性導電組成物は、硬化性樹脂の硬化収縮による金属粉間の接触により、導通性能を発揮するものであり、硬化性導電組成物自体の硬化収縮を伴う。そのため、上記硬化性導電組成物は、一般に、硬化時或いは硬化後の冷却時に、硬化体内部にクラックを発生しやすいという問題が指摘されている。また、硬化後においても、部品実装時の半田による熱衝撃によりクラックが発生するという問題点もある。

【0004】 このような問題点を解決する方法として、

(1) 硬化性導電組成物に変性オルガノシロキサン等の可撓性付与剤を添加する方法、(2) 硬化性導電組成物中に 2 個以上のグリシジル基を有する長鎖脂肪族エス

テル化合物或いはエーテル化合物を添加する方法（特開平 4-173858 号公報）が提案されている。

【0005】 しかしながら、上記 (1) における硬化性導電組成物は、IC 回路用、導電性接着剤、電磁波シールド等の回路形成の用途に使用した場合の熱衝撃に対してある程度の効果を有するものの、前記スルーホール用貫通孔に充填して導通スルーホールを形成する場合のように、厚みのある導電性硬化体を得る場合の硬化時或いは硬化時の熱衝撃におけるクラックの発生を防止する場合には、未だ改良の余地がある。また、かかる可撓性付与剤を使用してスルーホールの形成における上記現象を防止するためには、該可撓性付与剤の添加量を極端に増加させる必要があり、そうすると硬化性導電組成物の硬化収縮率が低下し、その結果、得られる硬化体の導電性が低下するという問題を有する。

【0006】 また、上記 (2) の方法では、添加する化合物が反応性を有するため、硬化体の導電性を犠牲にすることなく、硬化性導電組成物に該化合物を添加することができる。しかし、該化合物中にはグリシジル基が 2 個以上存在するため、硬化後は該化合物の分子運動のための自由度が小さい。そのため、かかる硬化性導電組成物にあっても、回路形成の用途においては、十分な効果を有するものの、前記スルーホール用貫通孔に充填・硬化した場合のクラックの発生を避けることが困難である。

【0007】 そこで、本発明者らは、炭素数 11～13 の直鎖アルキルモノグリシジルーエーテル、または炭素数 9～11 の直鎖アルキルモノグリシジルーエーテルをエポキシ樹脂に配合することを試みた（特開平 6-184409 号公報）。これらの直鎖アルキル基を有する化合物を配合することにより、クラックの発生をある程度防止することができる。

【0008】 しかし、近年では、回路基板のコストダウンを目的として、従来のガラスエポキシ基板から安価な材料である紙フェノール基板への変更が進められている。該紙フェノール基板は、ガラスエポキシ基板に比べて線膨張係数が大きいため、これに前記スルーホール用貫通孔を形成し、硬化性導電組成物を充填・硬化する場合には、従来のガラスエポキシ基板の場合に比べ、硬化性導電組成物が受ける膨張・収縮応力が大きく、得られる硬化体にクラックが発生し易くなる。

【0009】 上記の直鎖アルキル基を有する化合物を配合したエポキシ樹脂を含む硬化性導電組成物は、紙フェノール基板のような線膨張係数の大きい基板に適用した場合、硬化体のクラック発生を十分に防止できなかった。

【0010】 従って、厚みのある導電性硬化体を形成する場合、硬化時にクラックの発生がなく、得られる硬化体が長期にわたって高度な導電性を発揮し、しかも、線膨張係数の大きな紙フェノール基板に対しても、クラ

ック等の発生がなく、適用可能な硬化性導電組成物の開発が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、厚みのある導電性硬化体を形成した場合にも硬化時および硬化後の冷却時にクラックの発生のない硬化性導電組成物を提供することにある。

【0012】また、本発明の他の目的は、得られる硬化体が長期にわたって高度な導電性を発揮する硬化性導電組成物を提供することにある。

【0013】さらに、本発明の他の目的は、紙フェノール基板のように線膨張係数の大きな基板を使用した場合にも、硬化時および硬化後の冷却時にクラックの発生のない硬化性導電組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】これらの本発明の目的は、以下に述べる硬化性導電組成物によって達成される。

【0015】(1) (a) 分子内に1個のエポキシ基、1個以上の芳香族炭化水素基、および、炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基とを有する炭素数が18～30のモノグリシジル化合物、および、(b) 分子内に2個以上のエポキシ基と1個以上の芳香族炭化水素基とを有する架橋成分を含み、モノグリシジル化合物の配合量が架橋成分100重量部に対して5～60重量部であるエポキシ樹脂

(2) 上記エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する反応性基を有する硬化剤および

(3) 銅粉を含み、上記硬化剤は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する反応性基の当量で表示して、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.3～1.3当量となるように配合され、銅粉は、上記エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に対して180～750重量部の範囲で配合されてなる硬化性導電組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性導電組成物の一成分は、特定のモノグリシジル化合物と架橋成分を含むエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂中に含まれるモノグリシジル化合物は、分子内に1個のエポキシ基、1個以上の芳香族炭化水素基、および、炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基とを有する炭素数18～30のモノグリシジル化合物である。

【0017】上記のモノグリシジル化合物は、分子内に1個のエポキシ基を有することが重要である。2個以上のエポキシ基を有する化合物を用いた場合は、該化合物が架橋剤として働いて分子運動の自由度が小さくなり、その結果、クラックの抑制効果が十分に発揮されない。また、エポキシ基を有さない化合物を用いた場合は、該化合物が硬化剤との反応で得られる硬化体中に固定化されないために溶出等の恐れがあり好ましくない。

【0018】また、上記のモノグリシジル化合物は、分子内に1個以上の芳香族炭化水素基と炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基とを有することが重要である。このような特定の基を有するモノグリシジル化合物を使用することにより、紙フェノール基板のように線膨張係数の大きな基板を用いた場合にも、硬化時および硬化後の冷却時におけるクラックの発生を効果的に防止することができる。

【0019】このような効果が発現する作用機構は不明であるが、本発明者らは次のように考えている。即ち、芳香族炭化水素基は、後述する芳香族炭化水素基とエポキシ基とを有する架橋成分との相溶性を向上させる機能を有し、一方、炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基は、後述する硬化剤と反応して得られた硬化体に柔軟性を付与する機能を有している。そして、これらの機能が相俟って、硬化時および硬化後の冷却時におけるクラックの発生防止に貢献しているものと考えられる。

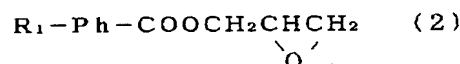
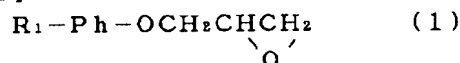
【0020】上記の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環から誘導される1価または2価の基（フェニル基、またはフェニレン基）が好適である。その個数は、モノグリシジル化合物中に1個以上であれば良いが、炭素数6～20の脂肪族炭化水素基による硬化体への柔軟性付与効果を阻害しないようにするためには1個または2個であることが好ましい。

【0021】上記のモノグリシジル化合物は、さらに炭素数が18～30でなければならない。炭素数が18未満のときは、モノグリシジル化合物中に含まれる脂肪族炭化水素基の炭素数が6未満となり、硬化体への柔軟性の付与効果が低下するために好ましくない。また、炭素数が30を越えるときは、モノグリシジル化合物が固体となり、エポキシ樹脂を構成する他の成分との相溶性が低下するために好ましくない。

【0022】本発明において好適に使用できるモノグリシジル化合物の代表的な構造式を示せば、下記式(1)で示されるモノグリシジルエーテル、および下記式(2)で示されるモノグリシジルエステルを挙げることができる。

【0023】

【化1】



【0024】(但し、式中、R1は炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基か、又は炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基を含む基を示し、Phはフェニレン基を示す。)

上記式中、R1は炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基か、又は炭素数が6～20の脂肪族炭化水素基を含む基

である。脂肪族炭化水素基は飽和および不飽和のいずれであってもよく、また、直鎖および分岐のいずれであってもよい。脂肪族炭化水素基が不飽和の場合は、不飽和結合を1〜4個有するものであることが好ましい。

【0025】炭素数が6〜20の脂肪族炭化水素基を例示すれば、炭素数が6〜20のアルキル基、アルケニル基、アルカジェニル基、アルカトリエニル基、アルカテトラエニル基等を挙げることができる。

【0026】また、炭素数が6〜20の脂肪族炭化水素基を含む基を例示すれば、炭素数が6〜20のアルキレン基を含むアラルキル基を挙げることができる。

【0027】上記のモノグリシジル化合物を硬化性導電組成物に配合することで、該硬化性導電組成物を加熱硬化して得られる硬化体が、良好な導電性と十分な可撓性を併せ持つことができる。従って、該硬化性導電組成物を紙-フェノール基板のような熱膨張係数の大きな基材に充填した場合、加熱硬化の際に基材との熱膨張係数の差に起因して生じる内部応力を緩和し、該硬化体内部のクラック発生を抑制することができる。

【0028】上記のモノグリシジル化合物を具体的に例示すると、式(1)のR1が飽和脂肪族炭化水素基であるノニルフェニルモノグリシジルエーテル、ラウリルフェニルモノグリシジルエーテル、(イソ)トリデシルフェニルモノグリシジルエーテル、ペンタデカフェニルモノグリシジルエーテル、(イソ)ステアシルフェニルモノグリシジルエーテル、又はR1が不飽和脂肪族炭化水素基である3-(8', 11', 14'-ペンタデカトリエニル)フェニルグリシジルエーテル、3-(8', 11'-ペンタデカジェニル)フェニルグリシジルエーテル、3-(8'-ペンタデセニル)フェニルグリシジルエーテル、或いはこれら3成分とペンタデカフェニルモノグリシジルエーテルの混合物であるカルダノールモノグリシジルエーテル、或いは3-(6'-テトラデセニル)フェニルグリシジルエーテル、3-(4'-デセニル)フェニルグリシジルエーテル、又はR1が芳香族炭化水素基を含む3-(8'-フェニル-t-オクチル)フェニルモノグリシジルエーテル、3-(4'-フェニル-n-ヘキシル)フェニルモノグリシジルエーテル、又は上記化合物のグリシジルエーテルをグリシジルエステルに変更した化合物等が挙げられ、これらの化合物を単独、又は2種以上を混合して用いても良い。

【0029】なお、上記のモノグリシジル化合物の中でも、R1が炭素数9〜20の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基である化合物が、該化合物を配合して得た硬化性導電組成物の硬化時に発生する内部応力の緩和に特に効果が高いため好ましい。

【0030】本発明に用いられるエポキシ樹脂は、上記のモノグリシジル化合物の他に架橋成分を含む。架橋成分としては、分子内に2個以上のエポキシ基と1個以上の芳香族炭化水素基とを有し、エポキシ樹脂として使用

されることが公知の化合物を何ら制限なく用い得る。一般には、分子の両末端にエポキシ基をそれぞれ1個づつ有し、フェニル基を1〜4個有する化合物を好適に用いることができる。

【0031】本発明において、架橋成分としては、吸水率が低く、硬化したときの架橋密度が高く良好な導電性が得られるという理由のため、エポキシ当量が170〜200g/当量のビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ当量が156〜200g/当量のビスフェノールFジグリシジルエーテル、またはこれらの混合物を好適に用いることができる。

【0032】尚、上記のエポキシ当量は、分子中に含まれるエポキシ基の当量数で分子量を除いた値である。

【0033】本発明において、上記のモノグリシジル化合物は、硬化性導電組成物の硬化体のクラックをなくするため、および、エポキシ樹脂中の架橋成分による架橋密度を低下させることによる導電性の低下を防止するため、架橋成分100重量部に対して5〜60重量部の範囲でなければならない、15〜50重量部の範囲であることが好ましい。

【0034】本発明において、上記エポキシ樹脂の他の成分として、反応性希釈剤を添加しても良い。かかる反応性希釈剤は、室温において100cps以下の液状であり、エポキシ基を1〜2個有し、室温にて水90重量部に対し反応性希釈剤10重量部を溶解したときの溶解率として定義される水溶率が30%以下であり、炭素数6〜16の化合物が好適に使用できる。

【0035】上記反応性希釈剤は、得られる硬化性導電組成物の粘度を下げ、作業性を向上させるばかりではなく、溶剤の使用量を低減することができ、硬化時の溶剤の揮発を容易に行わしめることができるため、得られる硬化体における空隙等の欠陥を減少させることができる。

【0036】本発明において好適に使用できる反応性希釈剤を具体的に例示すると、例えば、炭素数6〜16のアルキルモノグリシジルエーテル、炭素数6〜16のアルキルモノグリシジルエステル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル等を挙げることができる。

【0037】これらの反応性希釈剤の中でも、特に炭素数6〜16のアルキルモノグリシジルエーテル及び炭素数6〜16のアルキルモノグリシジルエステルは、共に長鎖のアルキル基を有するため、該反応性希釈剤を添加してなる硬化性導電組成物を加熱硬化して得られる硬化体のβ分散温度が-50℃以下となり、モノグリシジル化合物を配合する効果と併せて、特に硬化体の冷熱衝撃によるクラックの発生を防止するという効果を発揮することができる。

【0038】上記の目的のために反応性希釈剤を使用す

る場合は、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で添加量を決定すればよい。具体的には、反応性希釈剤は、硬化性導電組成物の粘度低減による作業性の改善、および、適当量の架橋成分の存在による架橋密度の確保、即ち、良好な導電性の確保を勘案すると、上記の架橋成分100重量部に対し、10～60重量部であることが好ましく、特に20～50重量部であることが好ましい。

【0039】本発明において、第2の成分の硬化剤は、上記したエポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する反応性基を有し、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものが何ら制限なく使用できる。エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する反応性基としては、例えば、アミノ基、カルボン酸無水物基、水酸基等を挙げることができる。本発明で好適に使用できる硬化剤を例示すれば、例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン類、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、イミダゾール類、ジシアンジアミド等の化合物系硬化剤、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂等の樹脂系硬化剤が挙げられる。特に、ノボラック型フェノール樹脂またはノボラック型クレゾール樹脂は、耐湿性、耐熱性に優れ、また還元性を備えている点、ポットライフが長い点、プリント配線板等に対して硬化温度が適切である点、ボイドの原因となるような副生成物の量が極めて少ない点等から、本発明の硬化剤として最も適している。

【0040】上記硬化剤の配合量は、使用する硬化剤の種類に応じて多少の変動はあるが、良好な硬化体を得るためには一般にはエポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する反応性基の当量で表示してエポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して0.3～1.3当量でなければならず、好ましくは0.4～1.1当量の範囲である。

【0041】特に、硬化剤がノボラック型フェノール樹脂またはノボラック型クレゾール樹脂のときは、水酸基の当量で表示してエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.4～1.3当量、好ましくは0.5～0.8当量とするのが良い。

【0042】本発明において、銅粉は特に制限されないが、形成される導通スルーホール信頼性を考慮すると純度が99.99%以上であることが好ましい。特に、マイグレーション等のスルーホール間の絶縁信頼性を維持するためには、不純物として、銀等のマイグレーションの起こししやすい金属の混入がないものが好ましい。

【0043】また、銅粉の形状は樹枝状であることがエポキシ樹脂との密着性が良好であり、且つ銅粉とバインダー界面における剥離に伴うクラックの発生を防止するため、及び後記の特定の粒度分布への調整及び前記エポキシ樹脂との組み合わせによって、硬化時にクラックの発生がなく、得られる硬化体が、長期にわたって安定な導電性を発揮する硬化性導電組成物を得るために好まし

い。

【0044】更に、本発明の硬化性導電組成物においては、該硬化性導電組成物から銅粉の性状を実質的に変化させることなく抽出された状態の銅粉が、平均粒径が2～20 μm 、好ましくは5～15 μm であり、タップ密度が1.0～3.3g/cm³、好ましくは2.0～3.1g/cm³であることが好ましい。

【0045】上記、硬化性導電組成物から抽出された銅粉とは、硬化性導電組成物を構成する硬化性樹脂を、銅粉の性状を変化させることなく分離した状態の銅粉をいい、原料銅粉とは区別される。

【0046】かかる硬化性導電組成物からの銅粉の抽出は、一般には、硬化性導電組成物を構成する硬化性樹脂成分を選択的に溶解可能な溶剤に溶解し、濾過して銅粉を分離し、更に、該銅粉を溶剤で20時間ソックスレー抽出を行う方法により行うことができる。

【0047】従来、硬化性導電組成物中の銅粉の物性を制御することは行われておらず、一般には、原料銅粉において、そのタップ密度、平均粒径が制御されているにすぎない。しかし、実際に得られる硬化性導電組成物中の銅粉の性状は、硬化性樹脂との混練によって変化し、特に、分岐部分が多い樹枝状銅粉の場合、混練中に分岐部分が破砕し、平均粒径やタップ密度は大きく変化する。従って、得られる硬化性導電組成物の性能は、原料銅粉の性状を制御するだけでは、安定した性能を維持することは困難であり、硬化性導電組成物中に含まれる銅粉、即ち硬化性導電組成物より抽出した銅粉性状を制御することが重要である。

【0048】上記のように硬化性導電組成物から抽出された銅粉のタップ密度が3.3g/cm³を越える場合は、樹枝状銅粉の分岐部がかなり破砕されており、銅粉同士の接触点が少なくなるため、硬化後に良好な導電性を得ることが困難となる傾向がある。

【0049】また、上記のように樹枝状銅粉は混練により粉砕されるため、該硬化性導電組成物から抽出された銅粉のタップ密度は、原料銅粉に比べ高くなる。従って、硬化性導電組成物から抽出された銅粉のタップ密度は、後述する製造方法により混練を行っても、1.0g/cm³が下限である。

【0050】また、硬化性導電組成物より抽出された銅粉の平均粒径が20 μm を越える場合は、硬化性導電組成物の流動性が悪くなり、作業性が低下するばかりでなく、比較的粒径の大きい銅粉の存在比率が大きくなるため、硬化性導電組成物を硬化させる際のクラックの発生原因となりやすい。特に、硬化性導電組成物をプリント配線板のスルーホール用貫通孔に充填・硬化して導通スルーホールを得る場合には、クラックの発生等により導電性が低下する可能性が高くなる傾向がある。また、硬化性導電組成物より抽出された銅粉の平均粒径が2 μm より小さいものは、表面積が過大となり耐酸化性が低下

する傾向がある。

【0051】更に、上記原料銅粉は、平均粒径が $5\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、かかる原料銅粉は、 $40\mu\text{m}$ を越える粒径の銅粉の割合が 0.05 容量%以下で、且つ対数分布関数で定義される標準偏差 1σ が $0.20\sim 0.26$ であることが好ましい。

【0052】即ち、本発明者らは、硬化時の硬化性導電組成物のクラックの発生原因について種々検討した結果、銅粉中に比較的粒径の大きな銅粉が存在する場合、該銅粉と樹脂との界面において優先的にクラックが発生10することを発見した。

【0053】そして、該銅粉の大粒径の粒子を、対数分布関数で定義される標準偏差 1σ が $0.20\sim 0.26$ となるように制限し、且つ $40\mu\text{m}$ を越える粒径の銅粉を減少させることにより、上記のモノグリシジル化合物の作用との相乗効果により、硬化性導電組成物の硬化時及び熱衝撃時のクラックの発生を効果的に防止し得ることができる。

【0054】尚、上記銅粉の平均粒径及び対数分布関数で定義される標準偏差 1σ 、及び $40\mu\text{m}$ を越える20粒径の銅粉の割合は、レーザー散乱法により測定したものである。即ち、レーザー散乱法によって測定された銅粉の粒度分布の測定データを基に、平均粒径及び対数分布関数で定義される標準偏差 1σ 、及び $40\mu\text{m}$ を越える粒径の銅粉の割合を算出した。尚、本発明における銅粉の平均粒径は、体積平均粒子径を示す。

【0055】本発明に使用される前記特定の平均粒径、粒度分布を有する樹枝状銅粉の製造方法は、特に制限されるものではない。例えば、レーキ分級器、スパイラル分級器、液体サイクロン等の湿式分級法、ふるい、回転30体型分級器、円心分級器、エア・セパレーター等の乾式分級法による方法が好適である。

【0056】本発明において、安定した導電性と、良好な取り扱い性を兼ね備えた硬化性導電組成物を得るためには、銅粉は、エポキシ樹脂と硬化剤との合計量 100 重量部に対して、 $180\sim 750$ 重量部でなければならず、 $200\sim 570$ 重量部の割合で用いることが好ましい。

【0057】本発明の硬化性導電組成物の製造において、上記原料銅粉を硬化性樹脂に均一に分散させるための混練は、樹枝状銅粉の2次凝集をほぐす程度の弱い分散力で混練することが好ましい。

【0058】上記混練するための装置としては、例えば、ロールミル、バンバリーミキサー、エクストルーダー等のロール型混練機、ボールミル、サンドグラインダー等のボール型混練機、ミックスマラー、マルチミル等のホイール型混練機、ニーダー、スクリュミキサー、ジグザクミキサー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ボニーミキサー等のブレード型混練機、らい40かい機、コロイドミル等が挙げられる。そのうち、ロー

ル型混練機、ボール型混練機、或いはホイール型混練機等の混練力の強い装置を用いて混練を行う場合は、銅粉が破碎されやすく、得られる硬化体の導電性が低下することがある。従って、このような混練力の強い装置、例えば3本ロールミルを用いた場合には、ロール回転数を小さくし、ロール間のギャップをある程度設け、ロール通過回数を少なくする等の条件を設定することが好ましい。

【0059】従って、上記硬化性導電組成物の混練には、比較的混練力の弱いブレード型混練機を用いて混練することが好ましい。その中でも、プラネタリーミキサーを用いるのが特に好ましい。

【0060】本発明の硬化性導電組成物には、必要に応じて、上記硬化剤に加え、硬化促進剤を添加しても良い。例えば、酸無水物、ジシアンジアミド、フェノール樹脂、芳香族アミン等に対し、第3級アミン類やイミダゾール類が好適に使用できる。かかる硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量 100 重量部に対し、 $0.1\sim 5$ 重量部が適当である。

【0061】本発明の硬化性導電組成物は、特に溶剤を必要としないが、その用途に応じて、適宜、溶剤を添加して粘度の調節を行って使用しても良い。上記溶剤としては、公知のものが特に制限なく使用できる。例えば、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類等が挙げられる。上記溶剤は、単独、或いは2種以上を混合して使用しても良い。

【0062】本発明の硬化性導電組成物には、その特性を著しく低下させない範囲で、公知の添加剤を配合しても良い。かかる添加剤としては、例えば、消泡剤、分散剤、チキソトロピー化剤、レベリング剤、防錆剤、還元剤等が挙げられる。

【0063】本発明の硬化性導電組成物は、スプレー、ブラシ塗り、ディッピング、オフセット印刷、スクリーン印刷等の、公知の方法で塗装、印刷或いは充填することができる。

【0064】

【発明の効果】以上の説明から理解されるように、本発明の硬化性導電組成物は、硬化性導電組成物を構成するエポキシ樹脂として、特定のモノグリシジル化合物を含有するエポキシ樹脂を使用することにより、硬化時におけるクラックの発生防止及び得られる硬化体の熱衝撃によるクラックの発生防止に優れた効果を発揮する。また、長期にわたって高度な導電性を発揮するという特徴をも有する。

【0065】従って、本発明の硬化性導電組成物は、上記特性を利用して、例えばスルーホール目詰め等のような比較的厚い硬化体を形成する用途において好適に使用され、高い信頼性を得ることができる。

【0066】

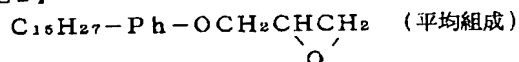
【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0067】実施例1~4

モノグリシジル化合物として、下記式で示されるカルダノールモノグリシジルエーテル（カシュー（株）社製、商品名エピカード）

【0068】

【化2】



【0069】を用い表1に示す組成比で配合した硬化性導電組成物を調製した。即ち、エポキシ樹脂はモノグリシジル化合物と、架橋成分としてエポキシ当量173g/当量のビスフェノールAジグリシジルエーテルと、反応性希釈剤としてn-ウンデシルモノグリシジルエーテルとよりなり、それぞれ表1に示した配合比で調製した。また、該エポキシ樹脂に硬化剤としてヒドロキシ当量105g/当量のノボラック型フェノール樹脂をビスフェノールAジグリシジルエーテル100重量部に対して46重量部配合して硬化性樹脂成分とした。また、上記硬化性樹脂成分100重量部に対して1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールを硬化促進剤として添加した。更に、表2に示した樹枝状銅粉を、予め1.0wt.%のイソプロピルトリスチアロイルチタネートで表面処理し、その中からAの樹枝状銅粉を表1に示した配合比で配合した。

【0070】上記組成比でプラネタリーミキサーを用いて40℃、120分の条件で混練を行い硬化性導電組成物を得た。

【0071】尚、表2における抽出銅粉の平均粒径およびタップ密度は、各実施例における硬化性導電組成物の一部をメチルエチルケトンに溶解し、濾過した後、ソックスレー抽出により銅粉を洗浄し、得られた抽出銅粉について各実施例毎に測定し、銅粉毎にその数値範囲を明記した。

【0072】得られた硬化性導電組成物の評価は以下の方法で行った。即ち、図1及び図2に示す試験パターンを形成した厚み1.6mmの紙-フェノール基材に、直径0.8mmのスルーホールを穿孔し、得られた硬化性導電組成物を該スルーホール内に、スクリーン印刷法を用いて充填した。充填された硬化性導電組成物は熱風乾燥炉で、50℃で1時間乾燥した後、180℃で60分間の条件で硬化した。

【0073】硬化後、各導通スルーホールの抵抗値をデジタルマルチメーターで測定し、スルーホール抵抗値の平均値を算出した。1穴当たりのスルーホールの抵抗値が200mΩを越えるものについては、硬化後の不良率

の計算における不良数としてカウントした。また、スルーホール抵抗値は、不良スルーホールを除いた平均値で表した。

【0074】また、各実施例及び比較例で得られたスルーホールをそれぞれ1,000穴について断面を観察した。断面観察は倍率40倍の実体顕微鏡で行い、クラックの発生率を算出した。

【0075】更に、各実施例及び比較例において、それぞれ10,000穴のスルーホールについて冷熱衝撃試験を実施した。冷熱試験条件は-40℃30分~100℃30分（気相）の繰り返しを100サイクル行った。冷熱衝撃試験後、スルーホール抵抗値が30%以上上昇したスルーホールを不良として、不良率を算出した。

【0076】これらの結果を表1にまとめて示した。

【0077】実施例5

モノグリシジル化合物として、実施例1と同じカルダノールモノグリシジルエーテルを用い、これを、エポキシ当量173g/当量のビスフェノールAジグリシジルエーテル100重量部に対して35重量部と、硬化剤としてヒドロキシ当量105g/当量のノボラック型フェノール樹脂をビスフェノールAジグリシジルエーテル100重量部に対して46重量部配合して硬化性樹脂成分を得た。上記硬化性樹脂成分に、実施例1~4と同一の硬化促進剤及び銅粉を配合し、更に粘度調整用にデュボン社のエステル系溶剤のDBE（商品名）を適量添加して硬化性導電組成物とし、実施例1~4と同様の評価を行った。但し、溶剤を揮発させる目的で、スルーホール内に充填された硬化性導電組成物の硬化条件を、80℃で2時間乾燥した後、1℃/分の昇温速度で180℃まで昇温し、180℃で60分保持する条件に変更して硬化を行った。一連の評価結果を表1に併せて示した。

【0078】比較例1~2

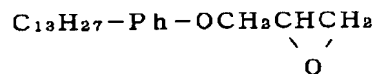
配合するモノグリシジル化合物の量だけを変えて他の組成比は実施例1~4と同様にして、硬化性導電組成物の調製を行い、得られた硬化性導電組成物の評価を行った。結果を表1に併せて示した。

【0079】実施例6~10

モノグリシジル化合物として、イソトリデシルフェニルモノグリシジルエーテル（実施例6、分子式

【0080】

【化3】

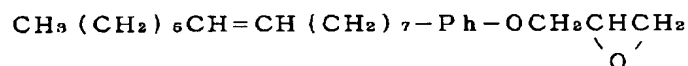


【0081】）、ギンゴールモノグリシジルエーテル（=3-（8'-ペンタデセニル）フェニルモノグリシジルエーテル、実施例7、分子式

【0082】

【化4】

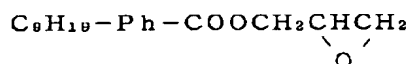
13



【0083】)、ノニルフェニルモノグリシジルエステル (実施例 8、分子式

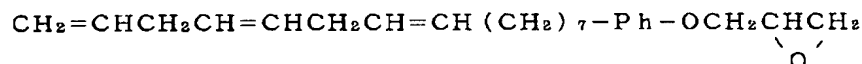
【0084】

【化 5】



【0085】)、ペンタデカフェニルモノグリシジルーテル (実施例 9、分子式

【0086】



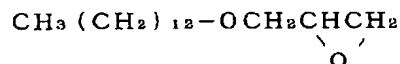
【0089】)を用いた他は、全て実施例 3 と同様にして硬化性導電組成物を調製し、一連の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

【0090】実施例 11~13

反応性希釈剤として、n-トリデシルモノグリシジルーテル (実施例 11、分子式

【0091】

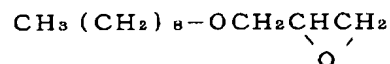
【化 8】



【0092】)、n-ノニルモノグリシジルーテル (実施例 12、分子式

【0093】

【化 9】

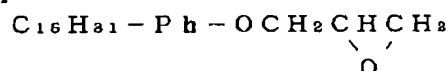


【0094】)、n-ウンデシルモノグリシジルーエステル (実施例 13、分子式

【0095】

14

* 【化 6】

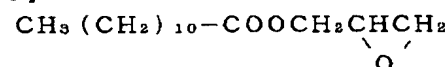


【0087】)、3-(8', 11', 14'-ペンタデカトリエニル)フェニルモノグリシジルーテル (実施例 10、分子式

【0088】

* 【化 7】

※ 【化 10】



【0096】)を用いた他は、全て実施例 3 と同様にして硬化性導電組成物を調製し、一連の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

20 【0097】実施例 14、15、比較例 3

表 2 の B に示した樹枝状銅粉を用い、表 1 に示した配合比で銅粉を配合した他は、全て実施例 3 と同様にして硬化性導電組成物を調製し、一連の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

【0098】実施例 16、17、比較例 4

表 2 の C に示した樹枝状銅粉を用い、表 1 に示した配合比で銅粉を配合した他は、全て実施例 3 と同様にして硬化性導電組成物を調製し、一連の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

【0099】

【表 1】

※

番 号	硬化性導電組成物の組成							硬化性導電組成物の評価結果			
	銅 粉		モノグリシジル化合物		反応性希釈剤		硬化剤	スルーホール 低圧値/平均 mΩ/穴	硬化後の 不良率 %	クラック 発生率 %	加熱後の 不良率 %
	種類	重量*	種類	重量**	種類	重量**	当量***				
実施例 1	A	360	*1	15	*7	35	0.57	12	0	0	0
実施例 2	"	"	"	20	"	"	0.57	8	0	0	0
実施例 3	"	"	"	35	"	"	0.55	10	0	0	0
実施例 4	"	"	"	50	"	"	0.53	20	0	0	0
比較例 1	"	"	—	0	"	"	0.60	12	15	100	60
比較例 2	"	"	*1	70	"	"	0.50	110	0	0	35
実施例 5	"	"	"	35	—	0	0.67	31	0	0	0
実施例 6	"	"	*2	35	*7	35	0.54	12	0	0	0
実施例 7	"	"	*3	"	"	"	0.54	9	0	0	0
実施例 8	"	"	*4	"	"	"	0.53	18	0	0	0
実施例 9	"	"	*5	"	"	"	0.54	16	0	0	0
実施例 10	"	"	*6	"	"	"	0.54	13	0	0	0
実施例 11	"	"	*1	"	*8	"	0.56	21	0	0	0
実施例 12	"	"	"	"	*9	"	0.53	11	0	0	0
実施例 13	"	"	"	"	*10	"	0.56	24	0	0	0
比較例 3	B	150	"	"	*7	"	0.55	140	14	7	74
実施例 14	"	230	"	"	"	"	"	35	0	0	0
実施例 15	"	300	"	"	"	"	"	11	0	0	0
実施例 16	C	550	"	"	"	"	"	8	0	0	0
実施例 17	"	650	"	"	"	"	"	87	0	0	0
比較例 4	"	800	"	"	"	"	"	146	65	44	78

* 硬化性樹脂成分100重量部に対する重量部。

** 架橋成分100重量部に対する重量部。

*** エポキシ樹脂1当量に対する当量

*1 カルダノールモノグリシジルエーテル

*2 イソトリデシルフェニルモノグリシジルエーテル

*3 ギンゴールモノグリシジルエーテル

*4 ノニルフェニルモノグリシジルエステル

*5 ペンタデカフェニルモノグリシジルエーテル

*6 3-(8', 11', 14'-ペンタデカトリエニル)フェニルモノグリシジルエーテル

*7 n-ウンデシルモノグリシジルエーテル(室温での粘度: 5cps、水溶率: <20%)

*8 n-トリデシルモノグリシジルエーテル(室温での粘度: 7cps、水溶率: <20%)

*9 n-ノニルモノグリシジルエーテル(室温での粘度: 4cps、水溶率: <20%)

*10 n-ウンデシルモノグリシジルエステル(室温での粘度: 16cps、水溶率: <20%)

【0100】

* * 【表2】

銅粉記号	原 料 銅 粉			抽 出 銅 粉	
	平均粒径 (μm)	大粒径銅粉* (容量%)	log σ	平均粒径 (μm)	タップ密度 (g/cm^3)
A	10.2	0.01	0.20	9.2~9.9	2.91~3.02
B	13.1	0.03	0.24	12.2~12.5	2.19~2.21
C	9.6	0.01	0.21	8.7~9.0	3.07~3.08

* 大粒径銅粉とは、粒径40 μm を越える銅粉を指す。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、充填評価用基板の平面図である。

【図2】図2は、図1の充填評価用基板の断面図である。

* 【符号の説明】

1 貫通孔

2 銅箔

* 3 基板

【図 1】

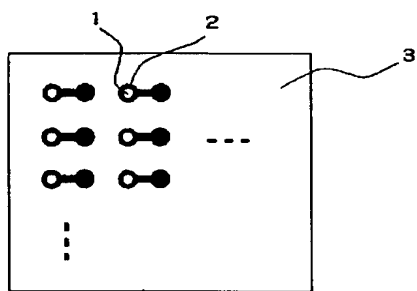


図 1 充填評価用基板

【図 2】

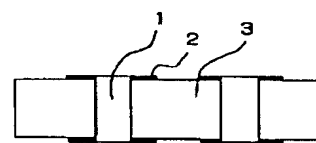


図 2 充填評価用基板断面図

フロントページの続き(51) Int. Cl. ⁶H 0 5 K 1/09
1/11

識別記号

庁内整理番号

7511-4E
6921-4E

F I

H 0 5 K 1/09
1/11

技術表示箇所

A
N